

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AC

(11)Publication number : 11-071219

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.Cl.

A61K 6/00  
A61K 6/093

(21)Application number : 09-232658

(71)Applicant : MITSUBISHI PENCIL CO LTD  
HANIX:KK

(22)Date of filing : 28.08.1997

(72)Inventor : MATSUMOTO TAKASHI  
SHIRAISHI KATSUHIKO  
HASEGAWA TOMOKO

## (54) COATING LIQUID FOR TOOTH

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating liquid for a tooth, capable of improving durability of a coating membrane consisting essentially of a ceramic and vinyl acetate, hardly causing peel-off even after a long time passage since coating, and also safe in the human body by including a resin, a specific solvent and a repellent.

SOLUTION: This coating liquid for a tooth comprises (A) 5-30 wt.% ceramic and resin, preferably vinyl acetate, and (B) a solvent consisting essentially of alcoholic solvent of  $\geq C_4$  (e.g. ethanol), (C) a repellent preferably a silicone-based repellent (e.g. trimethylsiloxy silicic acid), and, if necessary, (D) 0.01-40 wt.% copolymer of N-methacryloyloxyethyl-N,N-dimethylammonium- $\alpha$ -N-methylcarboxybetaine and butyl methacrylate, which is not only a waterproof-providing agent but also a dispersing agent, and (E) a coloring component (e.g. titanium oxide) or the like.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

5-5  
(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

AC  
(11) 特許出願公開番号

特開平11-71219

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

A 6 1 K 6/00  
6/093

識別記号

P I

A 6 1 K 6/00  
6/093

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-232658

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月28日

(71) 出願人 000005957

三菱鉛筆株式会社

東京都品川区東大井5丁目23番37号

(71) 出願人 392006422

株式会社ハニックス

東京都葛飾区奥戸1丁目6番10号

(72) 発明者 松本 崇

東京都葛飾区奥戸一丁目6番10号 株式会  
社ハニックス内

(74) 代理人 弁理士 藤本 博光 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯の塗布液

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、セラミックや酢酸ビニル樹脂を主体とした皮膚の耐久性を向上させて、塗布後十分な時間が経過しても食事などで剥がれ落ちず、人体にも安全で、従来品と同等以上の光沢と堅牢性を有する歯の塗布液を提供することである。

【解決手段】 歯の塗布液に撥水剤、特にトリメチルシロキシケイ酸に代表されるシリコン系撥水剤を添加することにより、歯との接着性を損なうことなく、セラックや酢酸ビニル樹脂を主体とした皮膚に、塗布後に唾液に侵されにくい耐久性、と安全性と光沢を付与する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも樹脂、主溶剤として炭素数4以下のアルコール系溶剤、及び撥水剤を含んでなる歯の塗布液。

【請求項2】 撥水剤がシリコン系撥水剤である請求項1記載の歯の塗布液。

【請求項3】 シリコン系撥水剤がトリメチルシロキシケイ酸である請求項2記載の歯の塗布液。

【請求項4】 セラック及び酢酸ビニル樹脂の少なくとも一方を5〜30重量%含む主溶剤がエタノールである請求項1、2又は3の何れかに記載の歯の塗布液。

【請求項5】 分散剤であると共に、樹脂に耐水性を付与するN-メタクリロイルオキシエチルN、N-ジメチルアンモニウム- $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体を含む請求項1、2、3又は4の何れかに記載の歯の塗布液。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、歯もしくは人工歯冠に用いる白色もしくは任意の色に着色する塗布液に於いて、耐水性を有する樹脂で形成された皮膜に撥水性を付与し、長時間にわたって歯を被膜する耐久性に優れた歯の塗布液に関する。

【0002】

【従来の技術】歯もしくは人工歯冠を白色もしくは任意の色に着色する塗布液としては、従来、酸化チタン等を分散して着色したセラックもしくは酢酸ビニル樹脂が使用されて来た。しかしながら、両樹脂とも、耐水性が十分でなく、いったん乾燥させても唾液などで樹脂膜が膨潤し、塗膜が容易に失われる。

【0003】特開平9-100215号公報では、本出願人によって、歯の塗布液が公開されている。これはN-メタクリロイルエチルN、N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体を分散剤として用いた歯用塗布液である。このN-メタクリロイルエチルN、N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体は、顔料の良好な分散剤であると同時に、耐水性に優れた皮膜を形成する樹脂であることは知られている。しかしこれ単独では皮膜が脆く、接着性もあまり良くないため、セラックもしくは酢酸ビニル樹脂と併用することが必須である。この場合でも、塗布後4〜5時間以上経過してから食事をしたりすると、塗布膜の一部乃至全部が剥がれ落ちてしまうことがある。そのため、塗布後長時間経過してから食事をとっても剥がれにくい歯用塗布液の開発が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、セラックや酢酸ビニル樹脂を主体とした皮膜の耐久性を向上して、塗布後十分な時間が経過しても食事などで剥がれ

落ちず、人体にも安全で、従来品と同等以上の光沢と堅牢性を有する歯の塗布液を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を実現すべく、耐水性の優れた樹脂およびセラックや酢酸ビニルの唾液に対する膨潤を抑制する方法を探索し、鋭意研究の結果、トリメチルシロキシケイ酸を最適化合物とする撥水剤を樹脂及びアルコール系溶剤と共に用いる事により、塗膜に撥水性を付与すると、セラック及び酢酸ビニル樹脂の膨潤が抑制されることによって長時間にわたって塗膜が強固に保たれる事を見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】この歯用塗布液には、シリコン系撥水剤が最適であり、シリコン系撥水剤としては、エポキシ変性シリコーン油、シリコーンレジン、メチルヒドロジェンシリコーン、トリメチルシロキシケイ酸があり、中でもトリメチルシロキシケイ酸が優れた効果を発揮した。織物の防水には、金属セッケン、シリコーン等が使用されているが、歯の塗布液に用いられたことはない。樹脂としては、固着性、光沢性が良好で、且つ安全性にも実績のあるセラックや酢酸ビニル樹脂などの樹脂を用いることが好ましい。この場合のセラック及び酢酸ビニル樹脂の添加量は、どちらの場合も5%〜30%の範囲である。5%未満であると固着性を上げる効果は得られず、30%を超えると塗布液の粘度が高くなりすぎて塗布性（塗り易さ）を著しく、損なうことになる。これら樹脂の添加量が15%〜30%の場合に塗布性、固着性が更に好ましく、20%〜27%の場合に塗布性、固着性、歯の上での乾燥性、乾燥後の膜厚など最も好ましい結果が得られる。

【0007】耐水性付与剤であると共に分散剤でもあるN-メタクリロイルオキシエチルN、N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体は、概ね0.01重量%以上から耐水性を向上させる効果を発揮する。樹脂に0.01重量%配合調製した液をガラス上に塗布し、乾燥後水道水中に24時間浸しても塗膜が残存することから耐水性は明らかであり、トリメチルシロキシケイ酸の撥水性と併せて、塗布液の耐久性を向上させる。0.01重量%未満では耐水性向上の効果は認められない。

【0008】N-メタクリロイルオキシエチルN、N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体は多量に添加した場合、耐水性、光沢度、顔料の沈降安定性などは優れるものの、塗布液としての経時安定性がやや劣ってくると、塗布膜が厚くなりすぎてかえって塗布面から剥離し易くなること、粘度が高くなって塗布性が悪くなることなどの弊害を生じるため、概ね40重量%が最大添加量である。

【0009】N-メタクリロイルオキシエチルN、N-

3

ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体が添加される量の範囲は、実用上0.1重量%~20重量%である。セラック20重量%液に、N-メタクリロイルオキシエチルN,N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体を添加して、ガラス上に乾燥皮膜を形成させた後、水道水に浸す試験を行うと、0.1重量%未満の添加では、セラック単独の物と同様に皮膜が白濁してしまうが、0.1重量%以上添加すると、添加量に応じて透明感が増してくる。これはセラック皮膜の水による膨潤を抑制したことを意味する。

【0010】本発明の原理はトリメチルシロキシケイ酸によって撥水性を付与するものであるから、セラックや酢酸ビニル樹脂より耐水性の高いアルコール溶性樹脂は全て塗膜の堅牢性の向上が期待できる。実際にフェノール系樹脂、ケトン系樹脂、ブチラル系樹脂、ロジン系樹脂などは、セラックおよび酢酸ビニルより耐水膨潤性が良好である。これらの樹脂は、本発明の主旨を逸脱するものではなく、安全性が確認されれば歯の塗布液に用いることが出来るものである。

【0011】着色成分としては、必要に応じてカーボンブラック、チタンホワイト（酸化チタン）、チタンブラック、亜鉛華、ベンガラ、酸化クロム、鉄黒、コバルトブルー、アルミナホワイト、酸化鉄黄、ヒリジアン、硫化亜鉛、リトボン、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、モリブデートオレンジ、ジシクロメート、ストロンチウムクロメート、ホワイトカーボン、群青、紺青、マンガンバイオレット、アルミニウム粉、真鍮粉等の無機顔料、C. I. 16185、C. I. 45430、C. I. 16255、C. I. 45410、C. I. 45440、C. I. 45100、C. I. 19140、C. I. 15985、C. I. 42053、C. I. 42090、C. I. 73015、C. I. 15850、C. I. 15585、C. I. 15630、C. I. 45170、C. I. 15800、C. I. 15880、C. I. 12120、C. I. 45380、C. I. 26100、C. I. 73360、C. I. 17200、C. I. 12085、C. I. 45370、C. I. 12075、C. I. 21110、C. I. 15510、C. I. 45425、C. I. 45350、C. I. 47005、C. I. 47000、C. I. 21090、C. I. 61570、C. I. 61565、C. I. 59040、C. I. 42095、C. I. 73000、C. I. 42052、C. I. 69825、C. I. 42090、C. I. 20170、C. I. 60725、C. I. 45190、C. I. 15865、C. I. 26105、C. I. 16155、C. I. 16150、C. I. 14700、C. I. 12140、C. I. 15620、C. I. 111725、C. I. 14

4

600、C. I. 12100、C. I. 11680、C. I. 18950、C. I. 10316、C. I. 11380、C. I. 11390、C. I. 13065、C. I. 18820、C. I. 10020、C. I. 42085、C. I. 61520、C. I. 74160、C. I. 60730、C. I. 20470等の有機顔料及び酸性染料のレーキ顔料、魚鱗箔、各種雲母チタン、セリサイト、マスコバイト、アコヤ貝末、アワビ貝末、タカセ貝末等のパール顔料を用いることが出来る。更に歯の上のみに使用するという特殊性から、着色力が殆ど無く一般に体質顔料と呼ばれる、バライト粉、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸石灰粉、沈降性炭酸カルシウム、石膏、クレー、シリカ粉、微粉ケイ酸、軽藻土、タルク、塩基性炭酸マグネシウム、グロスホワイト、サチンホワイト、磷酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト等を用いても透明感のある自然な白色が得られる。中でもヒドロキシアパタイト、磷酸三カルシウム、炭酸カルシウムなどは歯の構成成分及びそれに近い物なので好ましい材料である。

【0012】これら着色成分は、口腔内に使用するので人体に対する安全性は十分に考慮されなければならない。食品添加物として認められた物や経口毒性の低い物から選ばれるべきである。

【0013】本発明の歯用塗布液には、必要に応じて界面活性剤、香料、油脂、難揮発性炭化水素類などの添加剤を加える事が出来る。界面活性剤は塗布膜表面の気体及び液体（唾液など）との界面で耐水性を向上させるなど好ましい効果が期待される。香料は本発明の主旨である口臭防止効果の他に、口腔内に塗布するときの不快感をマスキングしたり、逆に使用感を向上させたりする効果が期待できる。また界面活性剤や香料等で難揮発性のものや、油脂および難揮発性炭化水素類等は、N-メタクリロイルオキシエチルN,N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体やセラックの可塑剤としても有用なものがあ、塗膜の脆性が抑制され柔軟で固着性の高い耐久性に優れた塗布膜となる。

【0014】次に実施例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、この実施例によって何等限定されるものではない。本実施例ではパール顔料以外の配合物を一度に混合してビーズミルで1時間混練した。パール顔料の入るものはその後添加し、15分間超音波を照射して拡散させた。また、顔料の入らない実施例5および比較例5はマグネチックスターラーで攪拌しただけである。この様な方法でも、歯の塗布液としての性能には全く問題はない。

【0015】

【実施例】本実施例の配合中、N-メタクリロイルオキシエチルN,N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体は

50

分散剤であって、樹脂に若干耐水性も付与するものであるが「ユカフォーマー・AM75」の名称で三菱化学(株)より30重量%~40重量%のエタノール溶液と\*として供給されたものである。以下ユカフォーマーと略す。 【0016】

## (実施例1)

	(重量%)
エタノール	46.5
セラック {ラックコート50EDS:セラック50% エタノール溶液;日本シェラック(株)商品名}	50.0
酸化チタン {CR-50:普通粒径の酸化チタン;石原産業 (株)商品名}	0.5
ユカフォーマー {AM75 201, 40%エタノール溶液}	1.0
香料 {マウスウォッシュ・フレーバー (ペパーミントCR) 3272-B; (有) アートバーフューマリー商品名}	0.5
トリメチルシロキシケイ酸 (30%メチルポリシロキサン溶液) {KF7312K:信越化学工業(株)商品名}	1.0
雲母チタン {SP-350:テイカ(株)商品名}	0.5

【0017】

## (実施例2)

	(重量%)
エタノール	78.0
セラック {透明白ラック乾燥品GBN-D;岐阜セラック(株) 商品名}	5.0
超微粒子酸化チタン {MT-500SA;テイカ(株)商品名} (一次粒子径35nm)	1.5
ユカフォーマー {AM75 202 (30%エタノール溶液)}	10.0
I-メントール (日本薬局方)	0.5
トリメチルシロキシケイ酸 {KF7312J (信越化学工業商品名)} (50%デカメチルシクロテトラシロキサン溶液)	5.0

【0018】

## (実施例3)

	(重量%)
エタノール	53.5
酢酸ビニル樹脂 {エスニールC-3;積水化学工業(株)商品名}	30.0
ユカフォーマー {AM75 204 (40%エタノール溶液)}	0.3
超微粒子酸化チタン {Titanium Oxide P-25 :日本エアロジル(株)商品名} (一次粒子径30nm)	1.0
香料 {ツースペーストフレーバーM8263:高砂香料(株)商品名}	0.2
トリメチルシロキシケイ酸 {KF7312F (信越化学工業商品名)} (50%オクタメチルシクロテトラシロキサン溶液)	10.0
魚鱗箔 (20%含有ペースト) {MEARLMAID OL (The Mearl Corp. 商品名)}	5.0

【0019】

## (比較例1)

	(重量%)
エタノール	47.5
セラック {50%エタノール溶液} {ラックコート50EDS:日本シェラック(株)商品名}	50.0
酸化チタン {CR-50;石原産業(株)商品名}	0.5

## ( 普通粒径の酸化チタン )

ユカフォーマー {AM75 201:40%エタノール溶液}	1.0
香料 {マウスウォッシュ フレーバー (ペパーミントCR) 3272-B; (有) アートパーフューマリー 商品名}	0.5
雲母チタン {SP-350:テイカ (株) 商品名}	0.5

【0020】

## (比較例2)

(重量%)

エタノール	78.0
セラック {透明白ラック乾燥品GBN-D ; 岐阜セラック (株) 商品名}	5.0
超微粒子酸化チタン {MT-500SA:テイカ (株) 商品名} (一次粒子径35nm)	1.5
ユカフォーマー {AM75 202 (30%エタノール溶液)}	15.0
1-メントール	0.5

【0021】

## (比較例3)

(重量%)

エタノール	63.5
酢酸ビニル樹脂 {エスニールC-3; 積水化学工業 (株) 商品名}	30.0
ユカフォーマー {AM75 204 (40%エタノール溶液)}	0.3
超微粒子酸化チタン {Titanium Oxide P-25 ; 日本エアロジル (株) 商品名 (一次粒子径30nm)}	1.0
香料 {ツースベーストフレーバーM8263: 高砂香料 (株) 商品名}	0.2
魚鱗屑 (20%含有ペースト) {MEARLMAID OL (The Mearl Corp 商品名)}	5.0

【0022】

## (比較例4)

(重量%)

エタノール	94.0
セラック {透明白ラック乾燥品Z-GBN}	6.0

【0023】

## (比較例5)

(重量%)

エタノール	59.9
セラック {50%エタノール溶液} {ラックコート50EDS: 日本シェラック (株) 商品名}	20.0
ユカフォーマー {AM75 206}	20.0
サリチル酸メチル	0.1

【0024】実施例1～5及び比較例1～5を用いて、40 数が最も多い場合には△というように、10人の被験者の最頻値をもって判定値とした。

## (試験1) モニターによる官能試験

10人のモニターを集め、良く歯を磨いた後に、実施例1～5および比較例1～5を塗布し、塗布後24時間目の塗布膜の残存状況を調べた。即ち一人の被験者が1日(24時間)で1種類ずつ試用して、残存状況を調べた。試験はランダムな順番で行ったが、モニターには通常の食事をしてもらうという以外に、特に食事などの制限は設けていない。判定は10人の被験者について、次の基準で判定し、◎の人数が最も多い場合に◎、△の人

{◎}…殆ど変化なし、{○}…白濁などの変化はあるが、残存している。

{△}…塗膜が失われた部分もあるが、概ね塗膜の残存有り。

{×}…塗膜が殆どまたは全く残存していない。

【0025】(試験2) 耐水性・耐水膨潤性試験  
実施例1～5及び比較例1～5をガラス板に8ミルのドクターブレードで塗布したものを乾燥させ、そのままの皮膚の鉛筆硬度と、水道水中にガラス板ごと24時間浸

した後、おおまかな水分を柔らかい紙ですい取った塗膜の鉛筆硬度とを測定した。鉛筆硬度はJIS K5400-6.14「鉛筆引っかかり試験」に準じて判定した。乾燥したのみの塗膜強度を「初期」の硬度、水に浸した後の塗膜強度を「試験後」の塗膜強度とし、両者の差を解りやすくするために、ランク差を数値として表した。例えば「初期」の塗膜強度が「HB」、「試験後」の塗膜強度が「B」ならば、「ランク差」は1。「初期」が「HB」で、「試験後」が「4B」ならばランク差は4。という評価で、数値が大きいほど水による膨潤が大きい、即ち耐水膨潤性が低いと判断した。

【0026】試験結果を表1に示した。

【表1】

	試験 1	試験 2		
		初 期	試 験 後	ランク差
実施例 1	○	F	HB	1
実施例 2	◎	HB	HB	0
実施例 3	◎	HB	HB	0
実施例 4	◎	HB	HB	0
実施例 5	○	H	HB	1
比較例 1	×	F	2B	3
比較例 2	△	HB	2B	2
比較例 3	×	HB	4B	4
比較例 4	×	HB	5B	5
比較例 5	△	H	B	2

\* 30

\*【0027】実施例及び比較例はそれぞれ、同じ番号毎にトリメチルシロキシケイ酸が含まれているか否かの違いである。何れの場合もトリメチルシロキシケイ酸を加えた方が結果が良いことは明らかである。

【0028】比較例2はトリメチルシロキシケイ酸を除いた分だけ、N-メタクリロイルオキシエチルN、N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体のアルコール溶液を加えたので、他の比較例より試験2の結果がよい。ただしこの場合にもトリメチルシロキシケイ酸によって撥水性を付与させた実施例2の方が勝る結果となっている。比較例4はセラックをアルコールで溶解させただけの液であり、実施例4はこれにトリメチルシロキシケイ酸を加えたものである。他の配合物の影響があり得ない最も単純な系で明らかな差異が生じており、本発明を最も顕著に分かり易く証明するものである。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、歯の塗布液に撥水剤特にトリメチルシロキシケイ酸に代表されるシリコン系撥水剤を添加することにより、歯との接着性を損なうことなくセラックや酢酸ビニル樹脂を主体とした皮膜に塗布後に唾液などの水分に浸されにくい耐久性を向上させ、塗布後十分な時間経過しても、食事などで剥がれ落ちず、人体にも安全で、従来品と同等以上の光沢と堅牢性を有する歯の塗布液とすることができた。

フロントページの続き

(72)発明者 白石 克彦  
神奈川県横浜市神奈川区入江二丁目5番12号 三菱鉛筆株式会社横浜研究開発センター内

(72)発明者 長谷川 知子  
群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式会社群馬研究開発センター内